

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10255823 A**

(43) Date of publication of application: **25.09.98**

(51) Int. Cl

H01M 8/02
H01M 8/10

(21) Application number: **09053506**

(22) Date of filing: **07.03.97**

(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **YANAGISAWA EIJI
YOSHITAKE MASARU
YOSHIDA NAOKI
ISHIZAKI TOYOAKI**

(54) SOLID HIGH POLYMER FUEL CELL

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell which is excellent in shape stability and airtightness and can be easily fabricated by constituting a separator of a layer containing a conductive carbon material on a base body surface by using metal containing a specific quantity of aluminium or titanium as a base body.

SOLUTION: Since metal which is elastically deformable and plastically deformable and is excellent in tenacity

and contains aluminium or titanium by 80wt.% or more, preferably, 90 to 98wt.% is used as a base body of a separator, the base body can endure mechanical impact since stress is relieved by elastic deformation or plastic deformation even when the stress is applied from the easily collapsing direction. Electric conductivity is imparted by a layer containing a conductive carbon material formed on a base body surface. Therefore, an inexpensive solid high polymer fuel cell having a separator easy to recycle can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-255823

(43) 公開日 平成10年(1998)9月25日

(51) Int. C1.⁶

識別記号

H 0 1 M 8/02
8/10

F I

H 0 1 M 8/02
8/10

B

審査請求 未請求 請求項の数3

O L

(全5頁)

(21) 出願番号 特願平9-53506

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(22) 出願日 平成9年(1997)3月7日

(72) 発明者 柳沢 栄治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 吉武 優

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 吉田 直樹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 衝撃力、振動、応力が存在する条件下で積層して使用した場合の、形状安定性、気密性に優れ、成形加工が容易な低成本のリサイクルしやすいセパレータを有する固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 アルミニウム又はチタンを80重量%以上含む金属を基体とし、該基体表面に導電性炭素材料を含有する層を形成したセパレータを使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミニウム又はチタンを80重量%以上含む金属を基体とし、該基体表面に導電性炭素材料を含有する層を形成してなるセパレータを有することを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項2】上記導電性炭素材料を含有する層が導電性炭素材料を分散させた金属皮膜である請求項1記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項3】上記導電性炭素材料がグラファイト構造を有する請求項1又は2記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】作動温度が室温から150℃程度である固体高分子型燃料電池は、その出力特性が優れることから、自動車への適用などが期待されている。上記燃料電池の実用化に向け、燃料及び空気利用率の高い運転条件でも高エネルギー効率、高出力密度が得られる燃料電池セルの開発が要求されている。

【0003】固体高分子型燃料電池においてセパレータは複数の単電池を積層する場合の燃料極のガスと空気極のガスの混合を防止するための単電池間の仕切り板として用いられる。よって、上記セパレータに要求される特性としては、導電性を有すること、ガス透過性が小さいこと、軽量であること、燃料電池を動作させる150℃近傍までの高温水蒸気雰囲気中での耐食性及び耐酸化性に優れていること、機械加工できることなどがある。

【0004】従来のセパレータ材料としては人造黒鉛、ガラス状炭素などの炭素系バルク材料が知られているが、炭素系材料は韧性に乏しく脆いため、機械的衝撃、振動、圧縮応力以外の応力が存在する条件下でセパレータとして使用した場合、以下のような問題点が生じる。

【0005】すなわち、セパレータ自体が破壊されて形状を維持できない、亀裂が生じ気密性を維持できない、機械的な成形加工が金属材料に比べて困難で加工コストが高い、リサイクルしにくい、セパレータを原料から製造する際に要するエネルギー消費量が大きいなどの問題である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、機械的衝撃、振動又は圧縮応力以外の応力が存在する場合にも形状及び気密を維持し、成形加工しやすく、低コストで工業的に実用性のあるセパレータを有する固体高分子型燃料電池を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、固体高分子型燃料電池用セパレータとして、機械的衝撃や圧縮応力以外の応力が存在する環境条件で使用した場合に、形

状及び気密封止の維持ができる、成形加工しやすく、組み立ても容易で、低コストなものを得るために、種々研究を重ねた結果、本発明をなすに至った。

【0008】すなわち、本発明はアルミニウム又はチタンを80重量%以上含む金属を基体とし、該基体表面に導電性炭素材料を含有する層を形成してなるセパレータを有することを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の固体高分子型燃料電池は、典型的には電解質膜とこの膜の両面に接合された電極とからなる複数の電極-膜接合体と、複数のセパレータを備える。本発明の燃料電池における電極-膜接合体を製造する場合、固体高分子電解質であるイオン交換膜上に電極を直接形成する方法、カーボンペーパーなどの基材上に一旦電極を層状に形成した後、これをイオン交換膜に接合する方法、又は別の平板上に電極を形成してこれをイオン交換膜に転写する方法など様々な方法を採用できる。

【0010】本発明において電極としては、例えばガス拡散電極が使用されるが、このガス拡散電極の形成方法としては、白金族金属を活性炭などに担持した触媒粉末と、イオン交換樹脂、撥水剤、さらに必要に応じては、造孔剤、増粘剤、希釈溶媒などと混合し、その混合液をイオン交換膜又はカーボンペーパーなどの導電性多孔体に噴霧、塗布するなどの既存の方法を適用できる。

【0011】電極をイオン交換膜と別個に形成した場合、電極のイオン交換膜への接合法としては、ホットプレス法、接着法（特開平7-220741、特開平7-254420）などを適用できる。

【0012】本発明の固体高分子型燃料電池においては、固体高分子であるイオン交換膜及び上記ガス拡散電極の形成されるイオン交換樹脂の材質としては、フルオロカーボンスルホン酸型イオン交換樹脂が好ましく、特には $CF_2 = CF_2$ と $CF_2 = CF - (OCF_2 CF X)_m - O_p - (CF_2)_n - SO_3 H$ (式中、mは0～3の整数、nは1～12の整数、pは0又は1、XはF又は CF_3)との共重合体からなるパーフルオロカーボンスルホン酸型イオン交換樹脂が好ましい。

【0013】本発明におけるセパレータは、アルミニウム又はチタンを80重量%以上含む金属からなる基体と、その表面に形成された導電性炭素材料を含有する層からなる。

【0014】基体を構成する金属は、アルミニウム、チタン、アルミニウム合金、又はチタン合金である。アルミニウム及びチタンは、比較的比重が小さいためセパレータを積層した場合に軽量化でき、炭素バルク材料に比べて優れた韧性を有することから機械的負荷に対する強度を大きくできる。特にアルミニウムは、リサイクルの容易さ、機械加工のしやすさ、低コストという点で好ま

しい。基体は、これら金属を主成分とする純金属又は合金が優れている。

【0015】基体がアルミニウム又はチタンの合金からなる場合、具体的には以下のものが例示される。すなわち、アルミニウムと、マグネシウム、マンガン、シリコン、銅、ニッケル、リチウム、亜鉛、鉛、ビスマス、チタン、スズから選ばれる少なくとも1種との合金が用いられ、例えばジュラルミン、イットリウム合金、シリミニン、ヒドロナリウム、アンチコロダールなどが挙げられる。又は、チタンと、アルミニウム、鉄、バナジウム、モリブデン、マンガン、ジルコニウム、スズ、シリコン、バラジウム、タンタルから選ばれる少なくとも1種との合金のような耐食合金が挙げられる。

【0016】上記合金において主成分であるアルミニウム又はチタンの含有量は80重量%以上であり、好ましくは90~98重量%である。上記含有量が80重量%未満である場合は基体の比重が大きくなるので好ましくない。

【0017】また、高温水蒸気雰囲気中での長期使用に対して、基体の耐食性、耐酸化性を付与するために、基体表面にニッケル、金、白金又はそれらを含む合金、さらには金属間化合物を含む合金を被覆したものも使用できる。また、機械強度を高める、比重を小さくする等の目的でセラミックスやAlPt、Ni₃Al、CuAl₂などの化合物を基体中に分散させてもよい。基体の形状としては平板状のものを使用でき、また、燃料又は酸化剤のガスの流路である溝を平板の片側又は両側に設けたものも使用できる。

【0018】本発明において導電性炭素材料を含有する層の厚さは0.1μm~2mm、特に1μm~0.5mmであるのが好ましい。上記層の厚さが0.1μmより小さいと目的とする被覆部分に連続した被覆層を形成するのが困難になるので好ましくない。また、上記厚みが2mmより大きいと低抵抗を保つことが困難になり、かつ積層体を形成した場合の積層体の大きさが大きくなるので好ましくない。

【0019】セパレータを構成する導電性炭素材料を含有する層は、好ましくは導電性炭素材料単独の皮膜又は導電性炭素材料を分散させた金属皮膜からなる。上記炭素材料としては導電性であれば特に限定されず、ダイヤモンドのような絶縁体を除いては、いずれも使用できる。具体的には、人造黒鉛、天然黒鉛、カーボンブラック、炭等が挙げられる。カーボンブラックはアセチレンブラックをはじめ、他の製法によるカーボンブラックも使用できる。導電性炭素材料は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0020】また、導電性炭素材料のなかでも、グラファイト構造を有するものは特に好ましい。グラファイト構造を有する導電性炭素材料は、加圧状態で変形する場合、一定の結晶面が壊れやすく、潤滑性を有するという

特徴をもつ。これにより、基体表面に導電性炭素材料層を有するセパレータと膜-電極接合体とを接合して積層体を形成する際の機械的応力及び圧縮荷重に対して充分な機械的強度と気密性を保ち、かつ膜-電極接合体の機械的強度も維持できる。

【0021】また、導電性炭素材料を含有する層の形状を維持し取り扱いを容易にする、基体表面と接合する、上記炭素材料の導電性を向上するなどの目的で、導電性グラファイトペーストなどの有機系の結合剤、又は有機系と無機系の混合物である銀ペーストや白金ペーストの結合剤を上記炭素材料中に添加してもよい。上記結合剤の好ましい添加量は0.5~20重量%である。

【0022】導電性炭素材料を含有する層として、導電性炭素材料を分散させた金属皮膜を用いる場合、導電性炭素材料を分散させる金属としては、耐食性に優れるものが好ましく、具体的には金、白金、ニッケル、リン、タンクステンから選ばれる1種以上の金属が例示される。上記金属皮膜中の導電性炭素材料の含有量は1~90容量%が好ましく、特に10~60重量%であるのが好ましい。

【0023】導電性炭素材料を含有する層は基体表面の全面又は一部を被覆し、好ましくは電極と接する面を被覆する。基体表面の一部を被覆する場合、被覆層は基体平面上に帯状、線状、島状、点状などの形状で被覆される。上記被覆層は規則的に配置してもよく、不規則に配置してもよい。また、基体がリブを有する場合、導電性炭素材料を含有する層は少なくともリブの電極に接する面を被覆すればよい。また、被覆層の厚さは均一でもよく、不均一でもよい。

【0024】導電性炭素材料の電導度は大きいほど好ましいが、燃料電池全体としての電気抵抗を低く抑え、より大きなエネルギーを効率良く取り出すことが実用上重要であることから、10² Ω⁻¹ cm⁻¹以上、特に10⁴~10⁶ Ω⁻¹ cm⁻¹であることが好ましい。

【0025】基材表面への導電性炭素材料を含有する層の形成方法は、圧着法等の機械的方法、印刷法、ドクターブレード法、スプレー法などの厚膜形成法、CVD法、PVD法、溶射等の薄膜形成法で作製する。また導電性炭素材料を分散剤、金属を結合剤としてめっきを行なう分散めっき法によって、導電性炭素材料を分散させた金属皮膜を形成することもできる。特に圧着法、分散めっき法は簡便であり、かつ基体との密着性も強固に形成できることから好ましい。

【0026】

【作用】弾性変形、塑性変形が可能な韌性に優れた、アルミニウム又はチタンを80重量%以上含む金属をセパレータの基体とすることにより、該基体は壊れやすい方向からの応力がかかった場合も、弾性変形又は塑性変形により応力が緩和されるために機械的衝撃に耐えうる。また、基体表面に形成された導電性炭素材料を含有する

層により導電性も付与される。

【0027】

【実施例】以下に本発明を実施例（例1、例2、例3）及び比較例（例4）により説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0028】「例1」固体高分子型燃料電池を構成するセパレータとして、JIS-H4000で規格された合金番号A5056のアルミニウム合金（縦150mm×横150mm×厚さ3.5mm）基体の両面に、グラファイト構造を有する幅が150mm、高さが150mm、厚さ2mmの平板状の導電性炭素材料（ユニオンカーバイド社製品名：グラフォイル）を図1に示すような形状となるよう打抜き、成形した。なお、図1において導電性炭素材料1の幅3は3mmであり、導電性炭素材料1どうしの間隔2は2mmである。この導電性炭素材料を基体両面に配置し、400kg/cm²の圧力で基体に加圧、接着させたものを作製した。

【0029】「例2」固体高分子型燃料電池を構成するセパレータとして、組成がチタン90重量%、アルミニウム6重量%、バナジウム3重量%であるチタン合金（縦150mm×横150mm×厚さ1.5mm）基体の表面にスパッタ法により導電性カーボンを、バターニングしたマスクを用いて厚さ30μmの被覆を施した。

【0030】「例3」固体高分子型燃料電池を構成するセパレータとしてJIS-H4000で規格された合金番号A5052のアルミニウム合金を用いて機械加工により作製した図2及び図3に示した形状のセパレータ（縦150mm×横150mm×厚さ3mm）基体の表面に、結晶粒子径0.001~0.5μmのカーボンブラック粒子を分散したニッケルワット浴を用いてカーボンブラックを分散させたニッケルめっき被覆を施したものを使用した。なお、図2及び図3においてアルミニウム合金1の両面に設けられた溝の幅2は2mm、溝と溝との間隔3は3mm、溝の深さ4は0.8mmである。

【0031】「例4」固体高分子型燃料電池を構成するセパレータとして導電性の人造黒鉛を用いて、機械加工により例3のアルミニウム合金と同じ形状のセパレータ

を作製した。

【0032】【評価結果】膜一電極接合体としてパーカルオロカーボンスルホン酸型陽イオン交換膜（旭硝子社製品名：フレミオン）にガス拡散電極を接合したものを作成した。例1~例4で作製したセパレータ20枚と前記の膜一電極接合体19枚とを交互に配列して燃料電池を組み立てた。

【0033】上記燃料電池を10個ずつ用意し、積層面と垂直方向に50cmの高さから厚さ5cmのSS400の鋼板上に落下試験を繰り返し10回行った後、気密性試験を行った。結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

	気密性良好個数	破損個数
例1	10	0
例2	10	0
例3	10	0
例4	1	2

【0035】

【発明の効果】機械的衝撃、圧縮応力以外の応力が存在する条件下でセパレータを膜一電極接合体とともに積層した場合も、形状安定性と気密性に優れ、成形加工性が容易な、低コストのリサイクルしやすい工業的に実用性のあるセパレータを有する固体高分子型燃料電池を提供しうる。

【図面の簡単な説明】

30 【図1】例1で使用したセパレータの形状を示す平面図。

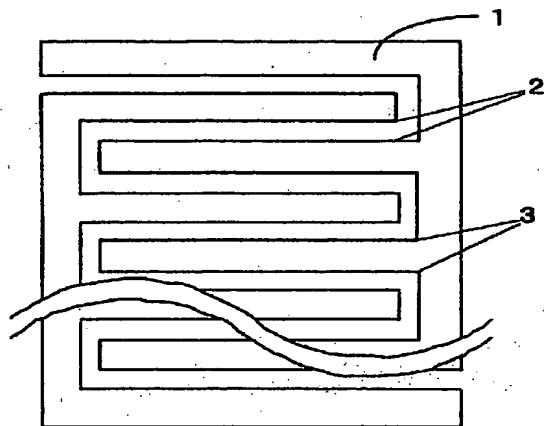
【図2】例3で使用したセパレータの形状を示す平面図。

【図3】図2のA-A断面図。

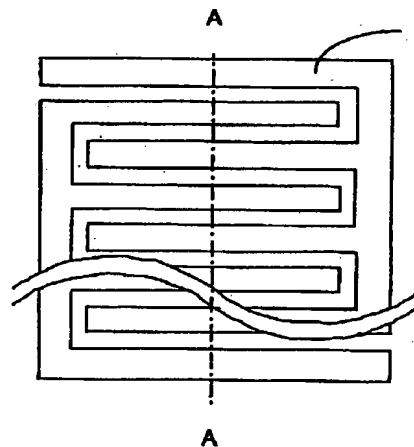
【符号の説明】

1：導電性炭素材料

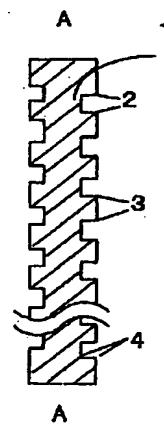
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 石崎 豊曉

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内